©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über das Ortho-Äthylphenol.

Von Dr. **W. Suida** und Dr. **S. Plohn.**

(Aus dem Laboratorium des Professors E. Ludwig.)

Fittig und Kiesov,[1] Beilstein und Kuhlberg[2] stellten vor mehreren Jahren zwei isomere Äthylphenole, ein festes und ein flüssiges, aus dem äthylbenzolsulfonsauren Kalium durch Schmelzen mit Ätzkali dar, später schied Sigel[3] aus dem Öl von *Arnica montana* ein Äthylphenol ab, und im vergangenen Jahre erhielt Ciamician[4] durch Destillation des Ammoniakgummiharzes über Zinkstaub ein Äthylphenol, und zeigte, dass dasselbe der Orthoreihe angehöre, indem es beim Schmelzen mit Ätzkali in Salicylsäure übergeht.

Ausser den angeführten Äthylphenolen sieht man noch das von Hlasiwetz[5] aus der Phloretinsäure erhaltene Phlorol für ein Äthylphenol an.

Es war uns nun von Interesse, zu erfahren, ob man aus einem Amidoäthylbenzol mittelst salpetriger Säure eines der angeführten Äthylphenole erhalten würde.

Beilstein und Kuhlberg beschreiben in ihrer Abhandlung über einige Derivate des Äthylbenzols zwei Nitroäthylbenzole und diesen entsprechend zwei Amidoäthylbenzole. Das nach diesen Forschern als α-Nitroäthylbenzol bezeichnete gaβ bei der Oxydation Paranitrobenzoësäure, während das mit β bezeichnete Nitroäthylbenzol sich der Oxydation entzog, daher dessen Constitution noch nicht aufgeklärt war.

---

[1] Ann. Chem. Pharm. 156, 251.
[2] Ibid. 156, 211.
[3] Ibid. 170, 345.
[4] Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. XII. 1658.
[5] Ann. chem. Pharm. 102; 166.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Wir stellten uns das Gemenge der beiden Amidoäthylbenzole nach den von den genannten Forschern angegebenen Methoden dar, und schritten, ohne die beiden Isomeren von einander zu trennen, zur Oxydation mittelst salpetriger Säure.

Die salzsauren Salze des Basengemenges wurden in einem grossen Überschuss von Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure stark angesäuert, hierauf die berechnete Menge von salpetrigsaurem Kalium in wässeriger Lösung nach und nach zugesetzt und das Ganze mehrere Stunden in der Kälte stehen gelassen. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbte sich beim Eintragen der Kaliumnitritlösung rothbraun und schied bei lebhafter Stickstoffentwicklung etwas Harz aus.

Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade auf ungefähr 60° C. so lange erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung aufhörte und sodann in einer Retorte mit Wasserdämpfen destillirt. Schon mit den ersten Wassertropfen geht ein öliger Körper über und sammelt sich am Boden der Vorlage als schweres, stark nach Phenol riechendes, röthliches Öl an. Da die wässerige Flüssigkeit noch viel von dem Öle suspendirt enthielt, wurde das ganze Destillat mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben, der Äther abdestillirt und der Rückstand nach dem Trocknen über Chlorcalcium unter Anwendung der Linnemann'schen Fractionir-Vorrichtung der Destillation unterworfen.

Das ganze Product ging zwischen 200° und 220° C. über und es liessen sich durch wiederholte Destillation zwei Fractionen von 206—208° C. und 212—215° C. gewinnen. Hiebei war niemals ein Festwerden der Destillate zu beobachten, so dass man vor Allem von der bei 206° C. siedenden Fraction mit Bestimmtheit sagen kann, dass man ein flüssiges Product unter den Händen habe. Zugleich bildet diese Fraction den weitaus grössten Theil der Ausbeute, indem sie nahezu dreiviertel des erhaltenen Rohphenoles ausmacht.

Die Analysen der bei 206° übergehenden Fraction gaben folgende Werthe:

I. 0·1195 Grm. Substanz gaben 0·3414 Grm. Kohlensäure und 0·0929 Grm. Wasser, entsprechend 0·0931 Grm. Kohlenstoff und 0·0103 Grm. Wasserstoff.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

II. 0·2167 Grm. Substanz gaben 0·6225 Grm. Kohlensäure und 0·1612 Grm. Wasser, entsprechend 0·1697 Grm. Kohlenstoff und 0·0179 Grm. Wasserstoff.

Die Analyse liefert demnach Werthe, die einem Äthylphenol entsprechen.

	Berechnet für $C_8H_{10}O$	Gefunden	
		I	II
C	78 63%	77·91%	78·34%
H..	8·19	8·63	8·26

Dieses Äthylphenol ist eine schwach gelb gefärbte, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom corrigirten Siedepunkt 210·78° C., welche sich an Licht und Luft rasch bräunt, bei einer Temperatur von —18° C. noch flüssig bleibt und angenehm phenolartig riecht. Mit Eisenchlorid gibt die wässerige Lösung eine schmutzig grünblaue Färbung, beim Erwärmen entsteht ein rothbrauner Niederschlag. In Wasser ist dieses Äthylphenol sehr schwer, in Alkohol und Äther dagegen in jedem Verhältnisse löslich. In Alkalien und Ammoniak löst es sich leicht auf und gibt mit diesen, sowie mit Baryum, Calcium, Blei und Silber Verbindungen. Durch Kohlensäure werden diese Metallverbindungen zerlegt, wesshalb ihre Reindarstellung mit Schwierigkeiten verbunden ist. Am besten lässt sich noch die Baryumverbindung erhalten, indem man das Äthylphenol mit einer unzureichenden Menge Barytwassers schüttelt, dann im Vacuum über Schwefelsäure und Ätzkali eindampft und die resultirende Krystallmasse mit Äther wäscht. Die so dargestellte Baryumverbindung krystallisirt mit zwei Molekülen Wasser, wie die folgende Analyse zeigt:

I. 0·3076 Grm. der lufttrockenen Verbindung verloren beim Trocknen bei 80° C. 0·0246 Grm. Wasser und gaben 0·1756 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0·4990 Grm. der lufttrockenen Verbindung gaben (ohne bei 80° C. zu trocknen) 0·2742 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}O_2Ba + 2H_2O$	Gefunden	
		I	II
H_2O.	8·67%	7·99%	—
Ba.	33·01	—	32·30%

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

	Berechnet für $C_{16}H_{18}O_2Ba$	Gefunden
Ba	36·14%	36·46%

Die Baryumverbindung krystallisirt in weissen Blättchen, die sich schon bei 100° C. unter Auftreten von Phenolgeruch zersetzen. Ihre Lösung gibt mit Lösungen der Blei- und Silbersalze weisse, sich rasch verfärbende Niederschläge. Die übrigen dargestellten Metallverbindungen sind alle in Wasser leicht löslich und werden auch zum Theil von Alkohol aufgenommen.

Das Äthylphenol löst sich in concentrirter Schwefelsäure leicht auf, Salpetersäure bewirkt explosionsartige Reaction.

Die bei der fractionirten Destillation des rohen Äthylphenols bei 212—215° C. übergehende Fraction bildet ein gelb gefärbtes Öl, das mit grosser Leichtigkeit eine in schönen orangegelben Blättchen krystallisirende Baryumverbindung liefert, die weit weniger veränderlich ist, als jene des Äthylphenols, dagegen beim Erhitzen für sich, oder bei der Berührung mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure, sich unter heftiger Explosion zersetzt. Der Körper ist stickstoffhaltig, seine Baryumverbindung krystallisirt mit einem Molekül Wasser, wie man aus der folgenden Analyse ersieht:

I. 0·3202 Grm. der lufttrockenen Baryumverbindung gaben bei der Verbrennung im geschlossenen Rohre mit chromsaurem Blei 0·4598 Grm. Kohlensäure und 0·1218 Grm. Wasser.

II. 0·2722 Grm. der lufttrockenen Baryumverbindung gaben 0·1308 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0·3520 Grm. der lufttrockenen Baryumverbindung gaben 0·1690 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}NO_2\\C_2H_5+\frac{1}{2}H_2O\\Oba\end{cases}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	39·42%	39·16%	—	—
H	3·69	4·22	—	—
Ba	28·13	—	28·25%	28·22%

Diese Zahlen stimmen somit auf ein Mononitroäthylphenol, und es dürfte dieses entstanden sein, indem bei der Nitrirung des

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Äthylbenzols zuerst Binitroäthylbenzol entsteht, das bei der folgenden Reduction in ein Nitroamidoäthylbenzol und bei der Oxydation in ein Nitroäthylphenol umgewandelt wurde.

Ausser diesem Nebenproduct war kein anderer Körper entstanden, insbesondere konnte nicht ein zweites, dem isomeren Amidoäthylbenzol entsprechendes Äthylphenol erhalten werden.

Äthylphenolsulfonsäure.

Wie schon oben erwähnt, löst sich das Äthylphenol leicht in concentrirter Schwefelsäure unter Wärmeentwicklung. Giesst man die schwefelsaure Lösung in Wasser, so erhält man eine klare Flüssigkeit; diese mit Baryumcarbonat neutralisirt, von den gebildeten schwefelsauren Baryt abfiltrirt, liefert beim Eindampfen und Krystallisirenlassen ein in schönen, farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirendes Baryumsalz der Äthylphenolsulfonsäure.

0·3242 Grm. des bei 100° getrockneten Baryumsalzes gaben 0·4206 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0·1147 Grm. Kohlenstoff, 0·0997 Grm. Wasser, entsprechend 0·0111 Grm. Wasserstoff und 0·1412 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0·0830 Grm. Baryum.

	Berechnet für $C_8H_9SO_4ba$	Gefunden
C	35·62%	35·38%
H	3·34	3·41
Ba	25·41	25·60

Dieses Baryumsalz der Äthylphenolsulfonsäure enthält kein Krystallwasser; die Lösung desselben gibt mit Bleisalzen einen weissen, mit Kupfersalzen einen schmutzig-grünen Niederschlag. Mit Silbernitrat entsteht keine Fällung, dagegen wird ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erwärmen reducirt. Durch Ausfällen des Baryums in der Lösung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure, oder des Bleies im Bleisalze mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Filtrate vom schwefelsauren Baryt, respective Schwefelblei, erhält man die Sulfonsäure in mikroskopischen äusserst zerfliesslichen farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

wegen der leichten Zerfliesslichkeit nicht bestimmt werden konnte. Die wässerige Lösung der Sulfonsäure wird durch Eisenchlorid schön violett gefärbt, diese Färbung wird auch durch Kochen nicht verändert.

Bromderivat.

Giesst man zu Äthylphenol einen Überschuss von Brom, sorgt dafür, dass sich die Masse nicht erwärmt und lässt dann einen Tag stehen, so bemerkt man lebhafte Bromwasserstoffentwicklung. Nach dem Wegblasen des überschüssigen Broms bleibt eine Flüssigkeit zurück, die unter keinen Umständen zum Krystallisiren zu bringen war. Dieselbe wurde zuerst mit schwefliger Säure, dann mit verdünnter Natronlauge gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Die Versuche, daraus Metallverbindungen darzustellen, misslangen insofern, als die Lösung dieses Bromderivates in Baryt oder Kalkwasser beim Einleiten von Kohlensäure allen Baryt, respective Kalk als Carbonate fallen liess und ebenso das ursprüngliche Bromderivat sich wieder in Öltropfen abschied. Bei der nun folgenden fractionirten Destillation entwichen Ströme von Bromwasserstoffgas und es ging fast die ganze Flüssigkeit bei 265 bis 267° C. über, zugleich trat der characteristische Styrolgeruch auf. Es musste somit ein Bromatom in die Seitenkette des Äthylphenols eingetreten sein, in welchem Falle sich dann bei der Destillation unter Bromwasserstoffabspaltung das entsprechende Styrolderivat gebildet hätte, sowie sich aus dem Phenylbromäthyl durch Destillation Styrol bildet.

Das erhaltene Destillat wurde mit alkoholischer Kalilösung gekocht, wobei sich noch etwas Bromkalium abschied, dann der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb eine hellgelbe Flüssigkeit zurück, die bei der erneuten fractionirten Destillation vollständig bei 265 bis 266° C. überging. Dieselbe wurde mit Barytwasser versetzt und die entstandene Lösung eingedampft, der Rückstand in heissem Alkohol gelöst und abfiltrirt; nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt eine farblose, in Blättchen krystallisirende Baryumverbin-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

dung zurück, die Brom enthält und bei der Analyse sich als krystallwasserhältig zeigte.

I. 0·2719 Grm. der lufttrockenen Baryumverbindung verloren beim Trocknen auf 80° C. 0·0769 Grm. Wasser und gaben 0·0860 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0·1585 Grm. der bei 80° C. getrockneten Baryumverbindung gaben 0·1107 Grm. Bromsilber.

	Berechnet für $C_6H_3Br\{^{Oba}_{C_2H_3} + 6H_2O$	Gefunden I	Gefunden II
H_2O	28·83%	28·28%	—
Ba	18·29	18·59	—
Br....	21·36	—	21·14%

Diese Zahlen stimmen somit auf die Baryumverbindung eines gebromten Oxystyrols.

Das aus der Baryumverbindung abgeschiedene Bromoxystyrol bildet eine ölige, nicht krystallisirende farblose Flüssigkeit von angenehm styrolartigem Geruch, und zeigt den constanten Siedepunkt 265° C. Es löst sich in Wasser sehr wenig, lässt sich jedoch mit Äther und Alkohol in jedem Verhältnisse mischen. Mit Eisenchlorid in der Kälte behandelt, gibt die wässerige Lösung des Bromoxystyrols keine Reaction, beim Erwärmen entsteht jedoch ein rostbrauner Niederschlag. Bemerkenswerth ist es, dass sich das Bromoxystyrol in kalter concentrirter Schwefelsäure gar nicht, in heisser nur zum geringen Theil unter Bräunung löst.

Die wässerige Lösung der Baryumverbindung gibt mit den Lösungen der Silbersalze einen hellgelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen rothbraun färbt. Mit Bleisalzen kann man auch in heissem Wasser theilweise lösliche Niederschläge erhalten.

Nitroderivat.

Lässt man Äthylphenol tropfenweise in gut gekühlte, rauchende Salpetersäure fallen, so entsteht unter heftiger Einwirkung ein Nitroproduct. Bleibt, nachdem alles Äthylphenol eingetragen ist, die Lösung noch einige Zeit stehen, und wird sie dann in

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Wasser geschüttet, so scheidet sich ein angenehm aromatisch riechendes, hellgelbes Öl ab. Die mit Ammoniak neutralisirte salpetersaure Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von Bleizuckerlösung einen orangegelben flockigen Niederschlag einer Bleiverbindung ab, der abfiltrirt und getrocknet wurde. Mit dieser Verbindung ist es gerathen, höchst vorsichtig umzugehen, da sie sowohl beim Erhitzen als auch durch Schlag und bei der Berührung mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure äusserst heftig verpufft. Diese Bleiverbindung ist jedenfalls eine basische, deren Formel wir aufzustellen unterlassen. Nebenbei mögen nur die analytischen Daten Raum finden.

I. 0·1833 Grm. der bei 100° C. getrockneten Bleiverbindung gaben 0·1467 Grm. schwefels. Blei, entsprechend 55·03% Blei.

II. 0·2750 Grm. der bei 100° C. getrockneten Bleiverbindung gaben 0·1792 Grm. Kohlensäure, entsprechend 17·77% Kohlenstoff und 0·0608 Grm. Wasser, entsprechend 2·45% Wasserstoff.

Eine weitere Menge des dargestellten Nitrokörpers wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, die hochgelbe Lösung zur Trockene verdampft und die Baryumverbindung mit absolutem Alkohol aufgenommen. Beim Verdunsten des Alkohols bleibt die Verbindung in hochgelben Blättchen zurück; eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0·2013 Grm. der bei 100° getrockneten Baryumverbindung gaben 18·0 CC. Stickstoff bei 10·4° C. und 741·3 Mm. Luftdruck, entsprechend 10·44% Stickstoff.

Dieser Bestimmung zufolge müsste man diesen Körper als ein Binitroäthylphenol betrachten, welches letztere 10·7% Stickstoff enthält.

Erwärmt man die durch Eintragen von Äthylphenol in rauchende Salpetersäure erhaltene Lösung am Wasserbade, so geht die Reaction stürmisch weiter und es scheidet sich dann beim Eingiessen in Wasser nichts mehr ab.

Oxydation.

Versuche, das Äthylphenol mit verdünnter Salpetersäure, Braunstein und Schwefelsäure oder chromsaurem Kali und

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Schwefelsäure zu oxydiren, misslangen, indem das Phenol stets unangegriffen blieb. Bessere Resultate wurden durch Schmelzen des Äthylphenols mit Ätzkali gewonnen. Trägt man Äthylphenol in eben schmelzendes Ätzkali ein, so schwimmt die gebildete Kaliverbindung des Phenols auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Nach und nach verschwindet das Öl und wenn die ganze Schmelze homogen geworden ist, lässt man erkalten, löst in Wasser auf, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus. Nach dem Abdestilliren des Äthers bleibt eine bräunlich gefärbte Krystallmasse zurück, die in wässeriger Lösung mit Thierkohle entfärbt wurde. Beim langsamen Verdunsten der wässerigen Flüssigkeit scheiden sich farblose Nadeln ab, welche den Schmelzpunkt 156° C. hatten, deren Lösung mit Eisenchlorid die characteristische blauviolette Reaction gaben, und welche sich somit als Salicylsäure erwiesen. Die Ausbeute ist eine recht befriedigende, wenn man nur darauf achtet, die Schmelztemperatur möglichst nieder zu halten.

Das dargestellte Äthylphenol ist nach den beschriebenen Reactionen ein der Orthoreihe angehörendes Phenol und somit identisch mit dem von Ciamician aus dem Ammoniakgummiharze gewonnenen bis auf die Differenz in den Siedepunkten, indem Ciamician für sein Äthylphenol einen höheren Siedepunkt, nämlich 220° angibt.

Da Beilstein und Kuhlberg aus dem α-Nitroäthylbenzol durch Oxydation Paranitrobenzoësäure erhalten haben, wir jedoch aus dem Gemenge der beiden Amidoäthylbenzole nur ein Äthylphenol erhalten konnten, so ist das von Beilstein und Kuhlberg mit β bezeichnete Nitroäthylbenzol offenbar dasjenige, welches bei der Reduction und nachherigen Oxydation mit salpetriger Säure das Orthoäthylphenol gibt. Demnach gehört das β-Nitroäthylbenzol, respective Amidoäthylbenzol der Orthoreihe an. Das Paraamidoäthylbenzol ist offenbar bei der von uns beschriebenen Darstellung des Äthylphenols oxydirt worden.